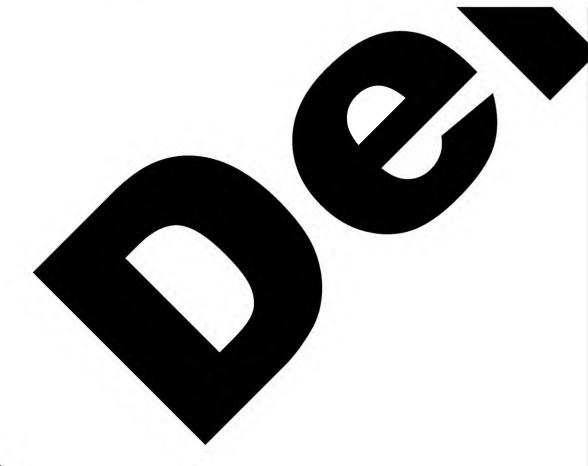
Approved For Release STAT 2009/08/19 :

CIA-RDP88-00904R000100120



Approved For Release 2009/08/19 :

CIA-RDP88-00904R000100120



Вторая Международная конференция Организации Объединенных Наций по применению атомной энергии в мирных целях

A/CONF.15/P/2204 USSR ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

<u>ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОЗМЕНА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЯ</u> <u>РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ</u>

Б.П. Никольский и В.И. Парамонова

Великая идея Д.И.Менделеева о том, что раствор представляет собой продукт химического взаимодействия его компонентов, в последнее время получила новое развитие в области явлений образования и диссоциации кислот и комплексных соединений в растворах, включая сюда и явления гидролиза. Детальное исследование равновесий комплексообразовательных процессов показало сложность этих процессов, протекающих ступенчато аналогично диссоциации многоосновных кислот /1/ . В то же время выяснилось большое значение подобного рода процессов для теоретической и прикладной химии. Большую роль в этом играет применение меченых атомов, позволивших изучать эти явления в условиях крайнего разбавления растворов по отношению к изучаемому комплексообразователю. Среди методов, которые применяются для изучения упомянутых выше процессов, особый интерес представляет метод, основанный на применении ионообменных веществ - ионитов. Применение ионитов для этой цели основано на том, что между ионитом и раствором устанавливается ионообменное равновесие, которое характеризуется тем, что разность между химическими потенциалами ионов в растворе и ионите должна быть одинакова для обоих обменивающихся ионов (если оба иона имеют одинаковую валентность x). При определенных условиях это означает, что концентрация (активность) изучаемого иона в растворе пропорциональна количеству исследуемого элемента, поглощенного ионитом из данного раствора, т.е. ионит служит непосредственным показателем содержания определенной формы существования данного элемента в

х) В случае ионов разной валентности одинаковыми будут не разности химических потенциалов, а их произведения на обратную величину валентности соответствующего иона.

растворе. При иных условиях поглощение исследуемого элемента ионитом из раствора более сложным образом может дать нам сведения о содержании в растворе той формы существования этого элемента, которая поглощается взятым нами ионитом. Применение этих закономерностей стало возможным благодаря тому, что в настоящее время законы равновесия ионного обмена нам достаточно хорошо известны /2/

Ионообменное равновесме в общем случае подчиняется уравнению

$$\left(\frac{Q}{C}\right)^{1/z} = K \cdot \frac{\mathcal{Q}^{1/z}}{\mathcal{Q}^{1/z}} \cdot \left(\frac{Q_1}{C_1}\right)^{1/z}, \qquad (1)$$

где С -количество исследуемого иона, поглощенного одним граммом ионита; С и ф -концентрация и коэффициент активности этого иона в равновесном растворе; Е -его валентность; аналогичние обозначения С, С, , ф, и Е, относятся ко второму (вспомогательному) иону, присутствующему в растворе и обменивающемуся с исследуемым ионом; К -константа обмена. Если в серии опытов поддерживается постоянство концентрации вспомогательного иона и ионной силы равновесных растворов, а также соблюдается условие С , должна быть очень малой (т.е. исследуемый элемент присутствует в микроконцентрации), то первая часть уравнения (1) будет величиной почти постоянной, или

$$\frac{q}{r} = const \tag{2}$$

Очевидно, что практически пользоваться этим уравнением можно, как правило, только в том с лучае, если для определения поглощения изучаемого элемента применяются меченые атомы. Таким образом, при указанных условиях и будет соблюдаться та пропорциональность между поглощением исследуемого иона и его концентрацией, о которой было сказано выше. Если эти условия не соблюдены, то для определения концентрации изучаемых ионов можно пользоваться полным уравнением обмена (1), соблюдая, однако, постоянство ионной силы раствора, при котором выражение

можно считать в первом приближении постоянным.

Помимо возможности количественных определений той или иной ионной формы исследуемого элемента в растворе, метод ионного обмена позволяет решать также ряд других вопросов, связанных с изучением состояния радиоактивных элементов в растворах, в частности, в крайне разбавленных растворах. К числу таких вопросов относятся:

- 1. Определение знака заряда ионов исследуемого вещества по наличию или отсутствию поглощения его катионитами и анионитами. Возможно также установить одновременное присутствие в растворе катионов и анионов данного элемента /3/.
- 2. Установление присутствия нейтральных молекул какого=либо соединения в растворе путем изучения поглощения его катионитом и анионитом /4/.
- З. Качественное установление коллоидного состояния радиоэлемента в растворе /3/, /5/.
 - 4. Наличие процессов гидролиза соединений радиоэлементов /6/.
- 5. Количественное определение констант нестойкости комплексных соединений /3/, /7/, /4/.

Не останавливаясь на всех перечисленных вопросах, рассмотрим подробнее, главным образом, последний из них. Обзор прежних работ по определению констант нестойкости с помощью ионитов можно найти в статьях Шуберта /3/, который является одним из пионеров применения этого метода, и в статье фомина /8/.

Метод Шуберта основан на определения с помощью катионитов концентрации некомплексных катионов радиоэлемента в растворе в присутствии адденда на основании уравнения (2). Этот метод пригоден для таких комплексных систем, в которых катионами являются только некомплексные ионы радиоэлемента, а комплексные формы или нейтральны или являются анионами. Фронеусом /7/ был разработан метод, который позволяет с помощью катионитов определить ступенчатие константы нестойкости комплексных соединений, которые образуются путем последовательного присоединения многих частиц адденда, причем может получиться несколько катионных форм. Этот метод также основан на применении изотермы обмена в форме уравнения (2).

Авторы настоящей статьи совместно с Л.А.Кочевановой разработали метод применения ионного обмена (на катионите) для определения констант нестойкости в форме, требующей применения общего уравнения обмена (1), и определили этим методом константу нестой-

$$K_{H} = \frac{C_{UO_{2}^{++}}}{C_{[UO_{2}AC_{3}]^{-}}} \cdot C_{AC}^{3}$$

в условиях постоянства ионной силы раствора и переменной величины поглощения вспомогательного иона (натрия). Детали этого метода будут опубликовани в другом месте; здесь же мы только отметим, что для изучения процессов комплексообразования практически возможно пользоваться общим уравнением (1), хотя исследование этих процессов в условиях, допускающих применение упрощенного уравнения (2), имеет ряд преимуществ. В литературе описаны также методы определения констант нестойкости с помощью анионитов /9/, /10/, /11/.

Одним из нас /4/ был разработан метод "кривых относительного поглощения", который основан на том, что один и тот же раствор приводится в равновесме и с катионитом и с анионитом, после чего определяется количество исследуемого элемента, поглощенного катионитом и анионитом. Таким образом на ряде растворов может быть изучено поглощение исследуемого элемента катионитом и анионитом в зависимости от концентрации адденда при постоянстве общей концентрации исследуемого элемента и постоянстве ионной силы раствора. Относительное поглощение радиоэлемента катионитом χ , представляет собой отношение величины g_+ -количества этого элемента, поглощенного катионитом в равновесии с раствором, содержащим адденд в данной концентрации, к величине Q - -количеству элемента, поглощенного катионитом, находящимся в равновесии с раствором, не содержащим адденда, но содержащим исследуемый радиоэлемент в той же концентрации С , что и раствор, содержащий адденд:

$$\gamma_+ = \frac{g_+}{g_+}$$

Аналогичным образом определяется и относительное поглощение радиоэлемента анионитом:

 $\gamma = \frac{9}{9}$
Здесь 0 представляет собой максимальное поглощение радиоэле—

$$Ac^{-} = CH_{3}COO^{-}$$

Результаты опытов изображаются графически, причем по оси ординат откладываются величины относительного поглощения радиоэлемента катионитом (χ_+) и анионитом (χ_-), а по оси абсцисс — отрицательный логарифм концентрации свободного адденда α (показатель адденда α = α).

ЕСЛИ ОПЫТЫ ВЕДУТСЯ В УСЛОВИЯХ ПРИЛОЖИМОСТИ УРАВНЕНИЯ (2) И если радиоэлемент дает по одной катионной и анионной форме, то величины Y_+ и Y_- равны долям катионной и анионной форм радиоэлемента (O_+ и O_-) в данном растворе. Если при различных концентрациях адденда окажется $Y_+ + Y_- = 1$, то катион радиоэлемента образует с этим аддендом только одно комплексное соединение — анион. Если же $Y_+ + Y_- < 1$, то радиоэлемент образует с
аддендом также нейтральный комплекс, доля которого в растворе
равна $Y_0 = 1 - Y_+ - Y_-$. Точка пересечения кривых относительного поглощения радиоэлемента катионитом и анионитом дает концентрацию аниона O_0 , которая связана с константой нестойкости анионного комплекса простым соотношением

$$\alpha_0^n = K_H$$
, (4)

где 1 -число анионов адденда, входящих в состав комплексного аниона (одноядерного).

Нетрудно показать, что в том случае, когда радиоэлемент присутствует в значительной концентрации и потому уравнение (2) неприменимо, можно на основании уравнения (1) определить долю катионной или анионной форми радиоэлемента (С, или С,) с помощью уравнения

$$\alpha_{i} = \gamma_{i} \left(\frac{G - Q_{i}^{\circ}}{G - Q_{i}} \right)^{z_{i}/z_{1}}, \qquad (5)$$

где С -полная емкость катионита или анионита, которая в условиях опыта предполагается постоянной, С -количество радиоэлемента, по-глощенного ионитом из раствора, содержащего адденд в данной концентрации, С -то же из раствора, не содержащего адденда (для катионитов) или содержащего такой избыток адденда, что радиоэле-

мент присутствует в растворе только в форме комплексного аниона (для анионитов), \mathbb{Z}_{i} -валентность поглощаемого ионитом иона радиоэле мента (комплексного или некомплексного), \mathbb{Z}_{i} -валентность вспомога-тельного иона, конкурирующего с исследуемым в процессе ионного обмена на данном ионите. Все величины, находящиеся в правой части уравнения (5), легко определяются экспериментально.

Анализ кривых поглощения дает возможность определить также и константу нестойкости нейтрального комплекса радиоэлемента и, таким образом, дать полную картину состояний радиоэлемента в данной системе. Кроме того, график кривых поглощения наглядно поканывает области существования радиоэлемента преимущественно в форме некомплексного катиона, комплексного аниона и нейтрального комплекса. В том случае, когда радиоэлемент дает с аддендом несколько катионных или анионных форм, метод относительного поглощения может дать некоторые сведения о числе таких форм и о некоторых ступенчатых константах нестойкости соответствующих комплексов.

В качестве примера применения метода относительного поглощения рассмотрим процессы комплексообразования в системах ион цир-кония — анион азотной кислоты и ион уранила — анион уксусной кислоты.

Изучение системы ион циркония-95 (микрокомпонент) - хлорная кислота - перхлорат натрия с помощью катионита и анионита показало, что гидролизные явления у монов циркония отсутствуют при кислотности выше 1,2 - 1,5 н., причем комплексообразованием циркония с 2 и хлорной кислотой можно пренебречь /6/. Поэтому исследование комплексообразования циркония с нитрат-ионом было проведено смеси азотной и хлорной кислот при общей кислотности 2 н и при постоянной ионной силе раствора, равной двум. Для исследования применя лся радиоактивный изотоп циркония-95 в микроконцентрации. В качестве ионитов служили катионит КУ-2 и анионит ЭДЭ-ІО. Экспериментально найденная зависимость величин относительного поглощеи величины х $= 1 - \chi_{+}$ ния циркония Х+ и Х – концентрации азотной кислоты при этих условиях представлена рис. 1. Из рисунка видно, что при концентрации азотной кислоты ниже 1,4 поглощение циркония анионитами незначительно. Это позволяет считать, что при указанных условиях цирконий почти не образует отрицательно заряженных нитратних комплексов.

Можно ожидать образования в растворе трех положительно заряженных комплексных ионов циркония: $[Z \tau N 0_3]^{+3}$, $[Z \tau (N 0_3)_2]^{+2}$ и $[Z \tau (N 0_3)_3]^{+}$. Однако, возможно, что некоторые из этих ионов в растворе сильно диспропорционируют и потому не могут присутствовать в заметных концентрациях. Если предположить, как это иногда делается (12), что в тех случаях, когда концентрация некомплексного иона циркония не очень мала по сравнению с его комплексными катионами, подавляющая часть поглощенного катионитом циркония представляет собой некомплексные ионы, так как они обладают большей валентностью. Это, во всяком случае, должно относиться к растворам с малой концентрацией а зотной кислоты. Для этих растворов

$$\gamma_{+} = \frac{C_{\mathsf{M}}}{C} \qquad , \tag{6}$$

где C_{M} -концентрация некомплексных ионов циркония, а C - общая концентрация циркония в растворе.

Первая ступень комплексообразования в нашей системе (или последняя ступень диссоциации нитратных комплексов) может быть выражена уравнением

$$Z_{7}^{+4} + nN0_{5}^{-} = [Z_{7}(N0_{5})_{n}]^{+(4-n)}$$
 (7)

Если комплекс с сдной частицей адденда устойчив, то $\mathfrak{N}=1$. Если число \mathfrak{N} окажется больше единицы, то комплекс с одной частицей диспропорционирован и не присутствует в растворе в заметной концентрации. Если $\mathfrak{N}=4$, то комплексная частица нейтральна. Отклонение значения \mathfrak{N}_+ от единицы при малых концентрациях азотной кислоты можно приравнять доле \mathfrak{N}_+ комплекса $\mathbb{Z}_{\mathfrak{N}}(\mathfrak{N}_3)_n$

$$\chi = 1 - \chi_{+} = \frac{C'}{C'}, \qquad (8)$$

где С -концентрация комплекса в равновесном растворе.

Константа нестойкости первого комплекса, согласно уравнению (7), равна

 $K' = \frac{C_M}{C'} \alpha^n = \frac{\chi^n}{1 + \chi^n} \cdot \alpha^n \qquad (9)$

где C_{M} -концентрация свободного адденда в равновесном растворе. Из (9) следует

$$lg(\frac{S'+}{1+S'+}) = lgK - n lga$$
, (10) исимость $lg(\frac{S'+}{1+S'+})$ от показателя адденда $-lga$ при ицентрациях адденда должна быть прямолинейной, причем

т.е. зависимость $Q\left(\frac{\delta^{+}}{4+\delta^{+}}\right)$ от показателя адденда — Q о при малых концентрациях адденда должна быть прямолинейной, причем угловой коэффициент прямой равен числу n, которое таким образом и может быть определено экспериментально.

Аналогичным образом при взаимодействии радиоиттрия с ионами молочной кислоты, по-видимому, также сразу образуется комплексный ион с двумя частицами адденда /14/.

Процессы комплексообразования в водном растворе в системе ион уранила - ацетат-ион изучались Арландом /15/ и Даунсом и Тишковим /15/. Арланд спектрофотометрическим методом нашел, что в этой системе образуются три комплексных соединения: $[U0_2Ac]^*$, $\lceil U0_2 Ac_2 \rceil$ и $\lceil U0_2 Ac_2 \rceil$, для которых им были определены константы устойчивости. Из его данных вытекает, что при некоторой концентрации ацетатных ионов значительная часть урана (до 40%) может находиться в растворе в виде положительно заряженного комплексного иона (с одной частицей адденда). Даунс и Тишков полярографическим методом обнаружили только два комплексных соединения в этой системе и не нашли положительного комплексного иона с одной частицей адденда. Нами совместно с Л.Л. Кочевановой ацетатное комплексообразование ионов уранила в нитратных растворах изучалось методом ионного обмена на катионите КУ-2 и анионите ПЭ-9 при ионной силе раствора 0,5 в присутствии нитрата натрия и при концентрации ионов уранила 0,02 и 0,04 м.

Полученные экспериментальные данные были выражены в форме относительного поглощения урана (УІ) катионитом (γ) и аниони—

том (). Для определения состава первого комплекса по методу, изложенному выше для циркония, была графически определена зависимость $Q\left(\frac{\delta+}{1-\chi^2}\right)$ от Q С (где С — концентрация ацетатных ионов в растворе), которая представлена на рис. 3. Угловой коэффициент прямой на этом рисунке равен двум. Следовательно, данные по поглощению иона уранила катионитом показывают в соответствии с данными Даунса и Тишкова, что к иону уранила сразу присоединяется два ацетатных иона с образованием нейтрального комплекса, а ион $\left[UO_2 \text{AC} \right]$, по-видимому, недостаточно устойчив и в значительной степени диспропорционирует на ион уранила и нейтральный комплекс.

Совершенно аналогичным методом можно определить, сколько частиц адденда отщепляется одновременно при диссоциации анионного комплекса $\begin{bmatrix} UO_2 Ac_3 \end{bmatrix}$. Для этого на рис. 4 изображена зависимость $Q\left(\frac{x^2}{1-x^2}\right)$ от Q С . Экспериментальные точки на этом рисунке удовлетворительно ложатся на прямую с угловым коэффициентом, равным единице. Отсюда следует, что в первой стадии диссоциации отрицательного комплексного иона образуется нейтральный комплекс $\begin{bmatrix} UO_2 Ac_2 \end{bmatrix}$.

Таким образом, исследование ацетатного комплексообразования ионов уранила приводит к заключению, что в водных растворах при комнатной температуре в нитратно-ацетатной среде кроме ионов уранила могут присутствовать в значительных количествах два устойчивых комплекса $[UO_2AC_2]$ и $[UO_2AC_3]$. Если ион $[UO_2AC_3]$ и образуется в растворе, то вряд ли он может составлять значительную долю всего урана (УІ).

Основываясь на этом, мы попытались количественно интерпретировать полученные нами экспериментальные данные по поглощению урана (УІ) катионитом и анионитом с помощью двух констант: константы нестойкости комплексного аниона

$$K_{H} = \frac{C_{+}}{C_{-}} \alpha^{3} = \frac{\gamma_{+}}{\gamma_{-}} \alpha^{3} \tag{11}$$

и константи первой ступени диссоциации этого комплекса

$$K_{A} = \frac{C_{o}}{C_{-}} \alpha = \frac{A - Y_{+} - Y_{-}}{Y_{-}},$$
 (12)

2562

где C_+ , C_- и C_o -концентрации ионов уранила, комплексных анионов и нейтрального комплекса в растворе. Полученные наши путем двукраткого приближения значения констант

 $K_1 = 6.10^{-2}$ $\mu K_{\mu} = 1.3.10^{-6}$

позволили нам произвести расчет долей различных форм урана (УІ) в растворе в зависимости от концентрации ацетатных ионов при ионной силе, равной 0,5, по формулам:

$$\alpha_{-} = \frac{\alpha^{3}}{\alpha^{3} + K_{1}\alpha^{2} + K_{H}}$$

$$\alpha_{0} = \frac{K_{1}\alpha^{2}}{\alpha^{3} + K_{1}\alpha^{2} + K_{H}}$$

$$\alpha_{+} = \frac{K_{H}}{\alpha^{3} + K_{1}\alpha^{2} + K_{H}}$$
где α_{-} , α_{0} и α_{+} -доли отрицательного комплекса, нейтрального комплекса и некомплексных ионов уранила от общего содержания ура-

где С, С, и С, -доли отрицательного комплекса, нейтрального комплекса и некомплексных ионов уранила от общего содержания урана (УІ) в растворе (С, +С, +С, -С, о = 1). Если изложенные выше представления о процессах ацетатного комплексообразования ионов уранила в растворах и найденные нами численные значения констант нестойкости соответствуют действительности, то должно иметь место следующее соотношение между вычисленными величинами относительного поглощения:

$$\alpha_{+} = \beta_{+}
 \alpha_{-} = \beta_{-}
 \alpha_{0} = 1 - \beta_{+} - \beta_{0}$$
(14)

на рис. 5 сплошные кривые соответствуют вычисленным значениям долей \mathcal{O}_+ , \mathcal{O}_- и \mathcal{O}_0 , а точки, отмеченные различными значками, — экспериментальным данным. Из рисунка видно, что соответствие экспериментальных точек рассчитанным кривым является удовлетворительным, что подтверждает наши представления и позволяет нам следующим образом охарактеризовать области существования различных форм урана (УІ) в водной ацетатной среде при ионной силе, равной 0,5:

1) Ион уранила в качестве единственной формы существо вания

урана (УІ) находится в растворах, в которых концентрация свободных ацетатных ионов C не превышает 10^{-3} (содержание других форм меньше 5%). При C $< 2.10^{-2}$ содержание ионов уранила в растворе становится очень малым (меньше 5%).

- 2) Уран в форме нейтрального комплекса $[UO_2A\varepsilon_2]$ появляется в заметных количествах (больше 5%) при $Cl > 10^{-3}$. При $Cl > 10^{-3}$. При $Cl > 10^{-3}$. При максимальным (около 75%) и при дальнейшем росте концентрации ацетатных ионов падает, становясь очень малым (меньше 5%) при Cl > 1.
- 3) Содержание комплексного аниона $[UO_2Ac_3]^-$ в растворе достигает заметной величины (больше 5%) при $C > 5.10^{-3}$. При C > 1 этот комплекс становится практически единственной формой существования урана (УІ) в растворе (его содержание больше 95%).

Из сказанного не следует, что в ацетатном растворе ион $[UO_2Ac]^+$ не может существовать. Однако возможное относительное содержание его в растворе, по-видимому, не может быть значительным.

Литература

- 1. А.А.Гриноерг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат (1951), Б.В.Птицин и Л.И.Виноградова, Ж.О.У., <u>25</u>, 217 (1955).
- 2. Б.П. Никольский. Соорник "Хроматография". Издательство Ленинградского университета (1956); Ж.Н.Х., 3, 59 (1958); Успехи химии, 8, 1535 (1939).
- 3. 0030p: J.Schubert.Annual review of physical chemistry, vol.5, p. 413 (1954), Stanford California.
- 4. В. И. Парамонова. Ж. Н. Х., 2, 523 (1957); 3, 212 (1958).
- 5. В.И.Парамонова, В.Б.Колычев. Ж.Н.Х., <u>1</u>, 1896 (1956).
- 6. В. И. Парамонова, А. H. Сергеев. Ж. H. X., 3, 215 (1958).
- 7. S.Fronaeus. Acta Chem.scand., 5,859(1951); 6,1200 (1952); 7,21 (1953).
- 8. В. В. Фомин. Успехи химии, 24, 1010, (1955).
- 9. к.А. Krausand F. Nelson. Доклад на Женевской Конференции по мирному использованию ядерной энергии (1955).
- 10. В.В. Фомин, В.В. Синьковский. Ж. Н. Х., 1, 2316 (1956).
- 11. S.Fronaeus. Acta chem.scand., 8, 1174 (1954).

- 12. Feldman I.T.Y. Toribara, J.R. Havill, W.P. Neuman, J. Am. Ch. See, 77,878 (1955).
- 13. S.Fronaeus.Svensk.Kemisk Tidskrift, 64, 317 (1952); 65,19 (1953).
- 14. В.И.Парамонова, А.Н.Мосевич, А.И.Суоботина. Ж.Н.Х., <u>3</u>, 88 (1958).
- 15. S.Ahrland Acta chem.scand, 3,783,1067 (1949); 5,199,1151 (1951).
- 16. G.H. Tishkoff Chap 1. App B, of Pharmocology and Toxicolody of Uranium Compaunds Megraw-Hill Book Co., New York (1949).

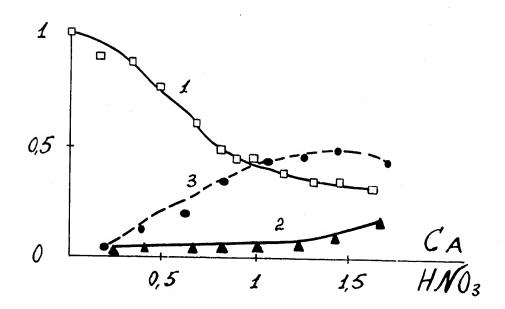


Рис.І.Зависимость относительного поглощения циркония катионитом (%+) и анионитом (%-) от концентрации адденда (азотной кислоты) в растворе. Кривая І- %+; кривая 2 - %--; кривая 3 %= 1-%+-

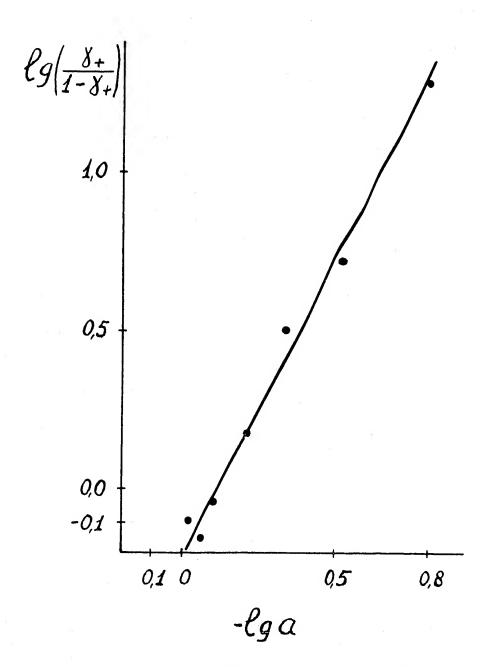


Рис. 2. Зависимость $\log(\frac{F^+}{1-S^+})$ от логарифма концентрации адденда при образовании комплексного соединения ионов циркония с нитрат-ионами

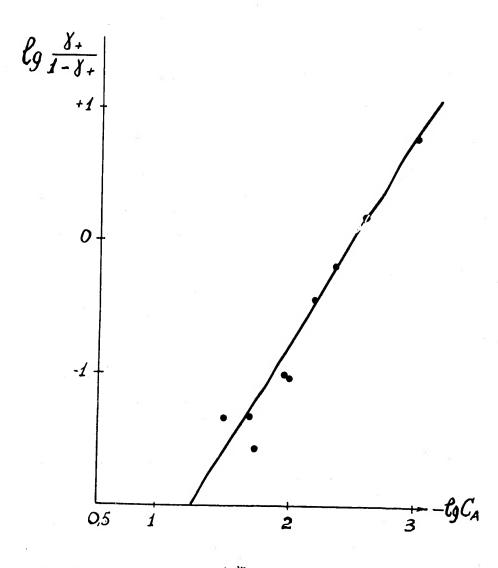


Рис. 3. Зависимость $\lg(\frac{\delta^+}{1-\delta^+})$ от логарифма концентрации ацетатных ионов при образовании комплексного соединения ионов уранила с ацетатными ионами

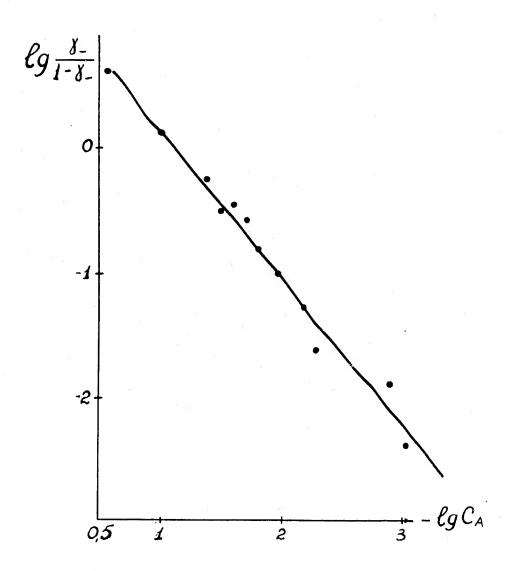


Рис.4. Зависимость $lg(\frac{x}{1-x})$ от логарифма концентрации ацетатных ионов при диссоциации комплексного аниона [$U0_2$ Ac $_3$]

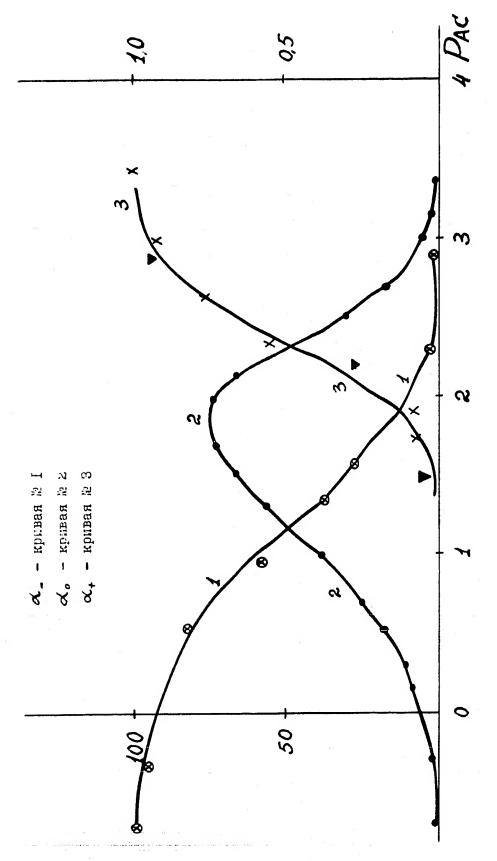


Рис.5.Зависимость долей различных форм урана (УІ) в ацетатно-нитратных раство-рах от логарифма концентрации ацетатных конов